

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/05723 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C03C 17/34
- (21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/EP00/05615
- (22) Date de dépôt international: 19 juin 2000 (19.06.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité:  
90420 20 juillet 1999 (20.07.1999) LU
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):  
GLAVERBEL [BE/BE]; Chaussée de la Hulpe, 166,  
B-1170 Brussels (BE).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): LEGRAND,  
Philippe [BE/BE]; Chemin du Champ de Mars, 65, B-7000  
Mons (BE).
- (74) Mandataires: LE VAGUERESSE, Sylvain etc.; Glaverbel  
- Département de la Propriété Intellectuelle, Centre R. &  
D., Rue de L'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).
- (81) États désignés (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet eurasien (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).
- Publiée:  
— Avec rapport de recherche internationale.
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PYROLYTIC LAYER OF ALUMINIUM OXYNITRIDE AND GLAZING COMPRISING SAME

(54) Titre: COUCHE PYROLYTIQUE D'OXYNITRURE D'ALUMINIUM ET VITRAGE COMPORTANT CETTE COUCHE

(57) Abstract: The invention concerns glass panels comprising thin layers in particular for providing them with solar protective or low-emissive properties, and also comprising other thin layers for correcting rainbow effects induced by the former. The invention is characterised in that said glass panels comprise a glass substrate coated with an aluminium oxynitride layer, deposited by gas phase pyrolysis, and whereof the characteristics of thickness and refractive index are selected so as to attenuate colours reflected by the layer providing the glass panel with low-emissive and/or solar protective properties, layer which is deposited on the aluminium oxynitride layer.

(57) Abrégé: L'invention est relative aux vitrages comportant des couches minces notamment pour leur conférer des propriétés antisolaire ou basse-émissive, et comportant aussi d'autres couches minces permettant de corriger les irisations induites par les premières. Les vitrages selon l'invention comprennent un substrat verrier revêtu d'une couche d'oxynitride d'aluminium, déposée par pyrolyse en phase gazeuse, et dont les caractéristiques d'épaisseur et d'indice sont choisies de manière à atténuer les couleurs en réflexion produites par la couche conférant au vitrage des propriétés basse-émissive et/ou antisolaire, couche qui est disposée sur la couche d'oxynitride d'aluminium.

WO 01/05723 A1

Couche pyrolytique d'oxynitrure d'aluminium et vitrage  
comportant cette couche

L'invention est relative aux couches minces déposées sur un substrat transparent verrier pour en modifier les caractéristiques optiques. En particulier l'invention vise les couches minces interposées entre le substrat verrier et une autre couche mince fonctionnelle, notamment antisolaire ou  
5 basse-émissive.

Il est bien connu que la présence d'une couche basse-émissive ou antisolaire, présentant notamment les épaisseurs et indices les plus adéquats pour leur efficacité comme pour leur application industrielle, donne  
10 lieu à des colorations parasites, en particulier en réflexion. Ces colorations qui se manifestent sous forme d'irisations doivent impérativement être supprimées pour les usages habituels, et tout particulièrement pour les verres clairs où leur présence est très nuisible à l'apparence des ces vitrages comportant de tels verres.

Pour éviter ces phénomènes il est bien connu d'interposer entre la couche fonctionnelle et le substrat verrier, une "sous-couche" dont l'indice et l'épaisseur sont choisis pour atténuer ou pratiquement faire disparaître ces irisations. La théorie permet de déterminer de manière précise les valeurs appropriées pour ces paramètres. La pratique rencontre cependant quelques  
15 difficultés dans la mise en oeuvre en raison des multiples contraintes techniques auxquelles la production industrielle doit répondre pour réaliser ces sous-couches de façon efficace et économique.

Si différentes solutions ont été proposées pour la réalisation de ces sous-couches, l'usage le plus répandu est celui de sous couches à base de  
25 silice.

Les techniques de dépôt les plus avantageuses du point de vue économique pour la formation de ces sous-couches, font appel à la pyrolyse, et plus particulièrement à la pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Dans ces techniques le dépôt de silice à partir de précurseurs gazeux, tels que les  
30 silanes, s'effectue habituellement en continu directement sur le ruban de verre alors que celui-ci vient d'être produit. Les conditions de température du verre permettent la réaction de pyrolyse des précurseurs qui sont conduits à son

contact. Le choix de procéder dans ces conditions implique cependant des contraintes liées aux particularités de l'ensemble dans lequel l'opération de dépôt vient s'intégrer.

Le dépôt des sous-couches dans les conditions qui viennent  
5 d'être rappelées, doit s'effectuer rapidement. Le ruban de verre à revêtir défile sous des buses qui conduisent les précurseurs à son contact. Le temps de contact gaz/verre, indépendamment des aménagements de l'installation, est nécessairement limité. Il faut donc utiliser des précurseurs très réactifs pour atteindre l'épaisseur de dépôt pendant ce temps très bref. Les précurseurs des  
10 couches de silice offrent une très grande réactivité dans les conditions de température qui sont celles du ruban de verre sortant du bain d'étain fondu.

Les techniques antérieures mettant en oeuvre des sous-couches à base de silice présentent cependant quelques inconvénients. En particulier, les précurseurs de silice conduisent à un encrassement rapide des installations.

15 Les buses de dépôt sont disposées à proximité immédiate du ruban de verre pour assurer un bon contact, et par suite un bon rendement de réaction. La distance séparant le ruban, de verre de la, ou des buses n'est généralement que de quelques mm. Dans ces conditions, les dépôts parasites de réactifs sur les structures avoisinant la buse, atteignent rapidement des  
20 dimensions qui nécessitent un nettoyage, faute de quoi, la présence de dépôts parasites entraîne des perturbations dans les écoulements des gaz, conduisant à des inhomogénéités sur la couche. Si l'encrassement se prolonge, le verre peut même frotter sur les concrétions formées, conduisant à des taches et des rayures inacceptables. Dans l'état actuel les nettoyages imposent l'interruption  
25 de la production à intervalles réguliers, ce qui contrarie d'autant plus le bon rendement de l'opération, que ces nettoyages sont plus fréquents.

La sous-couche doit par ailleurs présenter des propriétés, notamment d'indice de réfraction, bien contrôlées pour tenir compte des spécificités des couches dont elles corrigent les inconvénients rappelés  
30 précédemment. Les caractéristiques précises des couches à base de silice sont difficiles à maîtriser. Différentes propositions ont été faites pour atteindre un indice bien défini, sans avoir abouti à une technique parfaitement satisfaisante.

Pour les raisons indiquées ci-dessus, il est souhaité de pouvoir  
35 disposer de nouvelles sous-couches répondant mieux aux besoins de la pratique. C'est le but de l'invention de fournir de telles sous-couches. En particulier l'invention se propose de fournir des sous-couches dont la formation est bien contrôlable même lorsqu'on opère par CVD, sans que cette

maîtrise ne soit préjudiciable à la rapidité de la réaction.

L'invention propose de disposer comme sous-couche sur un substrat verrier, une couche transparente à base d'oxynitride d'aluminium déposée par une technique de pyrolyse en phase gazeuse. Par oxynitride d'aluminium on désigne le produit à base d'aluminium d'azote et d'oxygène dans les proportions variables qui sont précisées dans la suite. L'analyse des couches au microscope électronique à balayage (MEB) ne fait apparaître aucun défaut d'homogénéité à des résolutions inférieures au dixième de micron. Pour les applications envisagées, la couche se présente donc comme constituée d'un composé parfaitement homogène, indépendamment de sa formule atomique de type  $AlN_xO_y$ , dans laquelle x et y peuvent varier de façon sensible comme indiqué plus loin.

L'utilisation de couches minces à base de nitrures d'aluminium à fait l'objet de nombreuses publications. Les principales applications de ce type de couches ont pour objet l'amélioration des propriétés de résistance à l'usure du substrat sur lequel elles sont déposées. Ces couches sont relativement épaisses et n'ont pas de caractéristiques optiques particulières.

D'autres couches à base de nitrures d'aluminium ont été proposées, appliquées à des vitrages, pour servir de protection à une couche fonctionnelle sous-jacente, principalement réfléchissante. Il s'agit par exemple de protéger une couche à base de TiN ou d'Ag de l'oxydation.

Il a été également proposé dans une technique de dépôt sous vide, d'utiliser une couche, notamment à base de nitrure d'aluminium, sur le substrat verrier, pour protéger une couche de nitrure de titane déposée ultérieurement. Dans ce cas la couche est d'une épaisseur très réduite, au maximum quelques nanomètres (EP-A 536607).

La littérature antérieure fait encore état de l'utilisation d'assemblages de couches réfléchissantes, particulièrement métalliques, associées à des couches absorbantes de nature variée, dont du nitrure d'aluminium, le tout déposé sous vide, pour former des vitrages avec des propriétés antisolaires.

Les couches d'oxyde d'aluminium sont connues pour leurs propriétés de dureté mécanique et leur inertie chimique. Des études ont également été conduites pour former par pyrolyse gazeuse des couches minces pour lesquelles l'indice de réfraction a été déterminé (Journal of Electronic Material vol.17, n°6, p 509-517). Les indices de réfraction des couches obtenues sont de 1,62 à 1,63. Ces indices sont inférieurs à ceux qui sont préférés pour produire l'atténuation recherchée selon l'invention, au moins

lorsqu'une seule sous-couche est mise en oeuvre. La littérature propose aussi de constituer des assemblages comportant au moins deux sous-couches d'indices étagés pour prévenir les irisations. Par ailleurs les couches d'oxyde d'aluminium antérieures ont été produites dans des conditions très particulières en laboratoire. Les réactions de formation de ces couches, à partir de triméthyl aluminium (TMA), sont très difficilement contrôlables. Même en laboratoire, la réaction se développe pour une part très importante dans la phase gazeuse, et la poudre d'alumine résultante, doit faire l'objet de mesures spécifiques, pour éviter qu'elle se dépose sur la plaque de verre servant de substrat sous forme d'amas étrangers à la couche. Si l'on ajoute que la vitesse de formation de la couche, indépendamment des précautions prises, reste relativement faible (au mieux quelques nanomètres par seconde), on voit que de telles couches sont loin de satisfaire les exigences rappelées précédemment.

L'invention propose d'utiliser des couches à base d'oxynitride d'aluminium, produites par pyrolyse en phase gazeuse, sur un substrat verrier, pour atténuer les couleurs en réflexion produites par une couche d'oxyde conférant des propriétés basse-émissive et/ ou antisolaire, couche qui est disposée sur celle d'oxynitride d'aluminium.

Les couches d'oxynitrides d'aluminium utilisées selon l'invention ont des compositions variables qui dépendent des conditions d'application. De façon avantageuse, notamment pour obtenir les indices de réfraction les plus satisfaisants, les proportions atomiques des constituants de ces couches sont les suivantes :

	Al	de 40 à 50 %
25	N	de 20 à 50 %
	O	de 10 à 60 %

De façon particulièrement préférée la composition des couches selon l'invention est :

	Al	de 45 à 50 %
30	N	de 22 à 30 %
	O	de 20 à 27 %

Les couches d'oxynitride d'aluminium selon l'invention présentent un indice de réfraction variable selon leur composition, et les conditions d'obtention. Il se situe entre environ 1,6 et 1,8. Pour les utilisations envisagées, c'est à dire comme sous-couche d'une couche basse-émissive et/ou antisolaire, la couche doit présenter un indice intermédiaire entre celui du substrat et celui de la couche qui lui est superposée. De façon préférée l'indice de la couche d'oxynitride d'aluminium est compris entre 1,65 et 1,75,

en particulier lorsque la couche basse-émissive ou antisolaire est une couche à base d'oxyde d'étain.

Pour obtenir l'effet anti-irisation les couches selon l'invention doivent avoir une épaisseur qui dépend en partie de leur indice, et de ceux du substrat et de la couche basse-émissive ou antisolaire. Fonction de cet indice, l'épaisseur des couches est avantageusement comprise entre 50 et 90 nanomètres, et de préférence entre 65 et 85 nanomètres.

Les couches selon l'invention peuvent contenir des éléments autres que Al, N, et O, en faibles proportions. Ces éléments sont normalement des impuretés introduites avec les précurseurs, ou des résidus des réactions de pyrolyse, ou encore proviennent du substrat lui même.

Dans la production des couches, lorsqu'on utilise le trichlorure d'aluminium comme précurseur, un élément résiduel possible est le chlore. La présence de chlore dans la couche n'est pas souhaitée. La teneur résiduelle en chlore dans les couches selon l'invention est aussi faible que possible, et avantageusement reste inférieure à 4%.

La couche selon l'invention, peut également contenir des éléments alcalins, et notamment du sodium provenant du substrat par diffusion. On constate à l'expérience que les teneurs en sodium restent très faibles et normalement inférieures à 1 %. Cette faible teneur conduit comme nous l'indiquerons plus loin, à des couches résistantes dans les essais traditionnels effectués sur ce type de couches.

Les couches selon l'invention sont déposées par pyrolyse gazeuse. Avantageusement celle-ci est effectuée directement sur le ruban de verre à l'intérieur de l'enceinte du "float", ou immédiatement à la sortie de celle-ci. L'opération dans ces conditions est conduite en continu.

Le choix d'opérer directement sur la ligne de production détermine dans une large mesure les conditions de température de la pyrolyse. En pratique, aux emplacements indiqués la température est comprise normalement entre 600 et 730°C.

Les précurseurs utilisés doivent satisfaire un ensemble d'exigences. Ils doivent pouvoir réagir de façon satisfaisante dans les conditions de mise en oeuvre. Leur réactivité doit être suffisante pour pouvoir conduire à des couches relativement épaisses en un temps très bref. Elle ne doit pas cependant être telle qu'elle conduise à des réactions parasites gênantes, comme des réactions en phase gazeuse avant le contact avec le verre. Les précurseurs doivent aussi pouvoir être commodément mis sous forme gazeuse pour être transportés jusqu'au substrat dans des conditions

facilement réalisables industriellement. Pour les composés liquides, ou solides, à la température ordinaire, il est important que la vaporisation soit suffisante à une température pas trop élevée pour permettre un transport jusqu'aux buses de pyrolyse sans risque de condensation dans les canalisations.

5 D'autres exigences s'appliquent encore aux précurseurs. Il va de soi que ces produits doivent être aussi peu coûteux que possible, même si ils sont mis en oeuvre en très faibles quantités. Ils ne doivent pas présenter une toxicité qui les rendraient inutilisables en milieu industriel dans les conditions habituelles de traitement envisagées.

10 Compte tenu de ces exigences, les inventeurs ont montré qu'il est avantageux d'utiliser le trichlorure d'aluminium. Le triméthyl-aluminium (TMA) qui est un précurseur potentiel satisfait bien aux exigences de réactivité. Il présente l'inconvénient d'une grande inflammabilité. Son emploi requiert donc de prendre des dispositions plus contraignantes.

15 Dans la suite il est fait référence au trichlorure d'aluminium, mais ceci n'exclue pas l'usage selon l'invention d'autres précurseurs d'aluminium, notamment de TMA.

20 Le trichlorure d'aluminium est suffisamment volatile lorsque la température dépasse 150°C. Il est sensible à l'eau et doit donc être placé, ou préparé, en milieu essentiellement anhydre. En pratique, selon l'invention il est avantageux de procéder à la formation du trichlorure d'aluminium au moment de son utilisation. Ceci est conduit dans un dispositif de type chlorinateur.

25 La formation de nitrure comporte aussi la mise en oeuvre d'un réactif azoté. Avec le chlorure d'aluminium, les inventeurs utilisent avantageusement l'ammoniac, le fluorure d'azote  $\text{NF}_3$  ou des amines. Parmi les amines utilisables pour la formation des couches selon l'invention on préfère les amines de masse moléculaire relativement faible comme la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine et la diméthylamine. Le choix de  
30 l'un ou l'autre des précurseurs de nitrure permet d'ajuster la réactivité en fonction notamment de la température de pyrolyse.

Les précurseurs sont mélangés à un gaz vecteur qui est inerte vis à vis des précurseurs dans les conditions de la réaction. Ce gaz vecteur est avantageusement de l'azote.

35 Lorsqu'on utilise le trichlorure d'aluminium comme précurseur, la présence d'eau, influe sur la composition et les caractéristiques optiques de la couche. La teneur en eau est un des facteurs qui déterminent les proportions d'oxygène et d'azote dans la couche formée, et par suite l'indice

de la couche. Il est donc possible d'ajuster la nature et les caractéristiques par le biais de la teneur en eau.

Les sous-couches d'oxynitride d'aluminium sont utilisées avantageusement dans les vitrages dont la couche basse-émissive, ou  
5 antisolaire, est une couche d'oxyde du type oxyde d'étain, oxyde d'indium... Ces oxydes, selon la pratique dans ce domaine, sont également avantageusement dopés. L'oxyde d'étain peut ainsi être dopé au fluor et l'oxyde d'indium peut être dopé à l'étain. Il peut encore s'agir d'une couche d'étain contenant de l'antimoine suivant l'enseignement des publications BE-A  
10 1010321 et 1010322.

Pour les vitrages comportant une couche d'étain contenant de l'antimoine, la proportion atomique Sb/Sn est avantageusement comprise entre 0,02 et 0,15, et de préférence entre 0,05 et 0,12%.

Le dépôt de la couche fonctionnelle est avantageusement  
15 effectué également par une technique de pyrolyse gazeuse. Dans ce cas il est préféré de faire suivre le dépôt de la sous-couche immédiatement par celui de la couche fonctionnelle. Lorsque la sous-couche est produite dans l'enceinte du float, le dépôt de la couche peut suivre immédiatement, soit dans le float soit à la sortie de celui-ci. Les conditions de température et d'environnement  
20 permettent ces deux types de combinaison.

L'invention est décrite de façon détaillée dans les exemples de réalisation suivants.

Dans tous les exemples donnés le précurseur d'aluminium est le trichlorure d'aluminium. Il est vaporisé par sublimation à 150°C (145°C pour  
25 l'exemple 2), et entraîné dans un courant d'azote à cette même température. La teneur du chlorure dans l'azote est fixé à 1 %, et le débit d'azote est de 5 litres normalisés par minute.

De l'ammoniac est mélangé, également à de l'azote comme gaz porteur. La proportion d'ammoniac utilisée est très supérieure à celle  
30 théoriquement nécessaire pour réagir avec le chlorure. Dans les exemples suivants, à l'exception de l'exemple 3, le débit d'ammoniac est réglé dans l'installation pilote à 0,5 litre normalisé (SL) par minute. Le débit d'azote porteur est de 20 litres normalisés par minute, sauf également pour l'exemple 3. Pour ce dernier, les débits respectifs sont de 15 SL d'azote et 5 SL  
35 d'ammoniac.

La teneur en eau est extrêmement faible. Dans les exemples 1 à 8, elle équivaut à un débit de 0,02 SL par minute, et pour l'exemple 9, de 0,13 SL.



Dans tous les exemples le temps de contact du gaz avec le verre chaud est de 5s.

Le tableau suivant indique pour chaque essai :

- la température du verre;
- l'indice moyen,  $n_R$ , mesuré par réflectométrie;
- l'épaisseur,  $e_R$ , déterminée par réflectométrie;
- l'indice,  $n_e$ , déterminé par ellipsométrie pour la longueur d'onde de 550nm;
- l'épaisseur,  $e_e$ , déterminée par ellipsométrie;
- les pourcentages atomiques des constituants des couches.

N°	t C °	$n_R$	$e_R$ (nm)	$n_e$ 550nm	$e_e$ (nm)	Al(at%)	N(at%)	O(at%)
1	700	1,69	75	1,71	79,7	47	23	25
2	700	1,71	75	-	-	-	-	-
3	700	1,69	115	1,66	129,4			
4	730	1,76	75	1,76	76,8	48	28	18
5	680	1,68	67	1,69	68,1	46	22	30
6	650	1,67	67	-	-	46	17	35
7	600	-	-	-	-	-	-	-
8	700	1,71	88	1,71	80,5	48	26	22
9	700	-	14	-	-	47	17	32

Il faut d'abord remarquer que la couche produite sur le verre à 600°C ne permet pas une détermination adéquate de ses caractéristiques.

- 15 Pour la production envisagée cette valeur de température, dans les conditions de l'essai, constitue la limite en dessous de laquelle il n'est pas possible d'avoir une couche acceptable. La couche est trop voilée compte tenu de la transparence requise.

- 20 En se reportant aux différentes températures mises en oeuvre, on constate, quelle que soit la méthode de mesure, que l'indice croît avec la température de pyrolyse. En réflectométrie il passe de 1,67 à 650°C, à 1,76 à 730°C; ou, en ellipsométrie, de 1,44 à 1,76 pour les mêmes températures. Les raisons de cette évolution ne sont pas complètement élucidées. On constate cependant que ces différences suivent aussi des différences dans les proportions des éléments constitutifs, ce qui tend à montrer que les
- 25 mécanismes réactionnels sont déplacés par l'accroissement de température.

Les analyses dont les résultats figurent aussi dans le tableau, montrent que la teneur en azote de la couche va croissant avec la température.

A l'inverse, si l'on accroît la teneur en eau, comme dans l'exemple 9, on favorise la présence d'oxygène dans la couche, et l'indice tend à diminuer.

La structure de la couche n'est pas parfaitement élucidée. La diffraction X montre la présence d'une structure d'apparence cristalline de AlN. L'étude microscopique des couches, comme indiqué précédemment, ne révèle aucun défaut d'homogénéité aux résolutions utilisées. Quoiqu'il en soit, l'important pour la mise en oeuvre de l'invention est de disposer, par le biais de la température, d'un moyen de réglage de l'indice de la sous-couche.

On constate aussi que la vitesse de dépôt augmente avec la température en passant par un maximum pour une température de l'ordre de 700°C. Dans l'ensemble, à l'exclusion des exemples 7 et 9, la vitesse de dépôt est d'un ordre de grandeur satisfaisant pour pouvoir réaliser les couches d'indice et d'épaisseur convenant à l'atténuation des irisations.

L'influence de la concentration d'ammoniac est abordée à l'exemple 3. Dans cet exemple l'excès très important de ce précurseur par rapport à celui d'aluminium, conduit principalement à un accroissement sensible de la vitesse de dépôt. La nature globale de la couche ne paraît pas modifiée, et l'indice de réfraction est pratiquement inchangé par rapport à celui du dépôt servant de référence réalisé à la même température avec les proportions de précurseurs.

Des vitrages selon l'invention, comportant une sous-couche d'oxynitride d'aluminium et une couche antisolare, ont également été produits. Dans ces essais la couche fonctionnelle est une couche d'étain contenant de l'antimoine. Ces couches sont du type de celles décrites dans les publications de brevet belge précitées.

Une première série d'essais compare les couches antisolaires formées directement sur le verre, et celles formées sur la sous-couche d'oxynitride d'aluminium. Dans ces essais la sous-couche est déposée à 700°C dans les conditions de l'exemple 8 ci-dessus. Le dépôt de la couche d'étain dopée à l'antimoine est effectué immédiatement après la formation de la sous-couche, à une température de 600°C à l'aide des précurseurs  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{SbCl}_5$ . La réaction est conduite en présence de vapeur d'eau.

Pour obtenir des conditions parfaitement identiques pour le dépôt de la couche d'étain contenant l'antimoine, une moitié du verre est masquée pendant le dépôt de la sous-couche, et le verre est exposé dans sa totalité pendant la formation de la couche.

De manière surprenante on constate que les deux parties des couches d'étain contenant l'antimoine ne sont pas identiques. La partie de la couche déposée sur la sous-couche est plus épaisse que celle qui se forme directement sur le verre. En d'autres termes, la présence de la sous-couche semble faciliter le dépôt de la couche d'étain. Cette amélioration est de l'ordre de 10%. A titre indicatif, un dépôt simultané sur une feuille de verre en partie revêtue d'une sous-couche d'oxynitride d'aluminium conduit à des épaisseurs respectives de 250 et 286 nanomètres. En dehors de la variation d'épaisseur, les propriétés des deux couches d'étain contenant de l'antimoine sont identiques. En particulier, la présence de la sous-couche n'entraîne pas la formation de voile et atténue les irisations qui se manifestent sur la partie ne comportant que l'oxyde d'étain contenant l'antimoine.

Dans une deuxième série d'essais, différentes sous-couches ont été produites sur lesquelles une couche d'oxyde d'étain et d'antimoine est appliquée, toujours par pyrolyse gazeuse. La couche d'oxyde d'étain et d'antimoine est systématiquement de 350 nanomètres d'épaisseur. Les épaisseurs et indices des sous-couches sont indiqués, ainsi que les indices colorimétriques en réflexion selon le CIE pour chaque vitrage constitué. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	$n_s$	$e_s$ (nm)	a	b
10	1,71	75	-3,93	-0,93
11	1,70	80	-2,33	2,33
12	1,72	75	1,28	1,64
13	1,71	73	-7,78	3,85

Les résultats montrent que l'atténuation des réflexions parasites au moyen de la sous couche d'oxynitride d'aluminium est convenablement assuré en choisissant l'épaisseur et l'indice de la sous-couche par le biais de la température de dépôt, mais aussi en modifiant les proportions des réactifs précurseurs. Une valeur communément admise comme acceptable pour l'atténuation répond à la condition  $(a^2 + b^2)^{1/2} < 10$ . Cette condition est remplie pour tous les exemples figurant dans le tableau. On remarque cependant que cette condition, et donc l'atténuation, sont très sensibles aux caractéristiques de la couche.

Par ailleurs on a vérifié la bonne tenue à la corrosion et à l'abrasion des vitrages selon l'invention de même que leur bonne tenue dans les traitements de bombage et de trempe.

On dispose ainsi grâce à l'invention d'une alternative satisfaisante aux techniques antérieures pour la production de vitrages bas-émissifs/antisolaires qui ne présentent pas de phénomènes indésirable d'irisation en réflexion. En particulier grâce à l'invention, il est possible de  
5 contrôler avec précision les caractéristiques des sous-couches, et tout spécialement leur indice, par le choix notamment de la température de pyrolyse des précurseurs de cette sous-couche.

Enfin la mise en oeuvre des couches selon l'invention n'est pas gênée par les phénomènes d'encrassement reconnus dans les techniques  
10 antérieures. On dispose donc de moyens particulièrement avantageux d'un point de vue industriel pour la production des vitrages en question.

## REVENDICATIONS

1. Vitrage comprenant un substrat verrier revêtu d'une couche d'oxynitride d'aluminium, déposée par pyrolyse en phase gazeuse, et dont les caractéristiques d'épaisseur et d'indice sont choisies de manière à atténuer les couleurs en réflexion produites par une couche d'oxyde conférant au vitrage des propriétés basse-émissive et/ou antisolaire, couche qui est disposée sur la couche d'oxynitride d'aluminium.

2. Vitrage selon la revendication 1, dans lequel les éléments constitutifs de la couche d'oxynitride d'aluminium, sont respectivement dans les teneurs atomiques:

Al	de 40 à 50%
N	de 20 à 50%
O	de 10 à 60%

3. Vitrage selon la revendication 2, dans lequel les éléments constitutifs de la couche d'oxynitride d'aluminium, sont respectivement dans les teneurs atomiques:

Al	de 45 à 50%
N	de 22 à 30%
O	de 20 à 27%

4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'indice de réfraction de la couche d'oxynitride d'aluminium, est compris entre 1,6 et 1,8.

5. Vitrage selon la revendication 4, dans lequel l'indice de réfraction de la couche d'oxynitride d'aluminium, est compris entre 1,65 et 1,75.

6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de la couche d'oxynitride d'aluminium, présente une épaisseur comprise entre 500 et 900 angströms.

7. Vitrage selon la revendication 6, dans lequel l'épaisseur de la couche d'oxynitride d'aluminium, présente une épaisseur comprise entre 650 et 850 angströms.

8. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxyde conférant les propriétés basse-émissive et/ou antisolaire est une couche à base d'oxyde d'étain dopé.

9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxyde est une couche d'oxyde d'étain contenant de l'oxyde d'antimoine, le rapport atomique Sb/Sn étant compris entre 0,02 et 0,15

10. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxyde est une couche d'oxyde d'étain dopée au fluor.

11. Procédé de production d'un vitrage selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche d'oxynitride d'aluminium, est formée par pyrolyse à partir de précurseurs gazeux comprenant du trichlorure d'aluminium ou du triméthyl-aluminium.

12. Procédé de production d'un vitrage selon la revendication 10, dans lequel les précurseurs gazeux comprennent aussi de l'ammoniac.

13. Procédé de production d'un vitrage selon l'une des revendications 11 ou 12, dans lequel, lorsque le précurseur d'aluminium est le chlorure d'aluminium, les précurseurs contiennent encore de la vapeur d'eau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/05615

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 640 849 A (FUJITSU LTD) 1 March 1995 (1995-03-01) claims 27-30 ---	1-13
A	DE 39 08 643 C (VEGLA VEREINIGTE GLASWERKE GMBH) 22 February 1990 (1990-02-22) the whole document ---	1-13
A	ASPAR B ET AL: "Organometallic chemical vapour deposition in the Al-O-N system" 8TH COLLOQUIUM FOR THE STUDY OF NITRIDES, SAINT-ETIENNE, FRANCE, 11-12 OCT. 1990, vol. 8, no. 4, pages 251-256, XP002134840 Journal of the European Ceramic Society, 1991, UK ISSN: 0955-2219 abstract --- -/--	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2000

Date of mailing of the international search report

11/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/05615

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>ASPAR B ET AL: "Chemical vapour deposition of the Al-O-N system" EIGHTH EUROPEAN CONFERENCE ON CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION, GLASGOW, UK, 9-13 SEPT. 1991, vol. 1, no. C2, pages 665-672, XP002134841 Journal de Physique IV (Colloque), Sept. 1991, France ISSN: 1155-4339 abstract</p> <p>-----</p>	1-13



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 00/05615

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0640849 A	01-03-1995	JP 7113901 A	02-05-1995
		CA 2128743 A	26-02-1995
		DE 69415237 D	28-01-1999
		DE 69415237 T	20-05-1999
		US 5777792 A	07-07-1998
DE 3908643 C	22-02-1990	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/EP 00/05615

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C17/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 640 849 A (FUJITSU LTD) 1 mars 1995 (1995-03-01) revendications 27-30 ---	1-13
A	DE 39 08 643 C (VEGLA VEREINIGTE GLASWERKE GMBH) 22 février 1990 (1990-02-22) le document en entier ---	1-13
A	ASPAR B ET AL: "Organometallic chemical vapour deposition in the Al-O-N system" 8TH COLLOQUIUM FOR THE STUDY OF NITRIDES, SAINT-ETIENNE, FRANCE, 11-12 OCT. 1990, vol. 8, no. 4, pages 251-256, XP002134840 Journal of the European Ceramic Society, 1991, UK ISSN: 0955-2219 abrégé --- -/--	1-13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/EP 00/05615

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>ASPAR B ET AL: "Chemical vapour deposition of the Al-O-N system" EIGHTH EUROPEAN CONFERENCE ON CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION, GLASGOW, UK, 9-13 SEPT. 1991, vol. 1, no. C2, pages 665-672, XP002134841 Journal de Physique IV (Colloque), Sept. 1991, France ISSN: 1155-4339 abrégé</p> <p>-----</p>	1-13

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/EP 00/05615

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0640849	A	01-03-1995	JP 7113901 A	02-05-1995
			CA 2128743 A	26-02-1995
			DE 69415237 D	28-01-1999
			DE 69415237 T	20-05-1999
			US 5777792 A	07-07-1998
<hr/>				
DE 3908643	C	22-02-1990	AUCUN	
<hr/>				